

 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

 Anmeldenummer: 82107700.5

 Int. Cl.³: **A 01 N 43/36**

 Anmeldetag: 23.08.82

A 01 N 43/40, A 01 N 43/84
C 07 D 295/02, C 07 D 211/14
C 07 D 265/30, C 07 D 295/06
//C07C47/21, C07C25/24,
C07C33/48, C07C33/46, C07C21/24

 **Priorität: 29.08.81 DE 3134220**
09.09.81 DE 3135592

 **Anmelder: BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

 **Veröffentlichungstag der Anmeldung:**
16.03.83 Patentblatt 83/11

 **Erfinder: Buschmann, Ernst, Dr.**
Georg-Ludwig-Krebs-Strasse 10
D-6700 Ludwigshafen(DE)

 **Benannte Vertragsstaaten:**
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

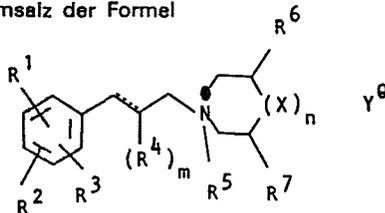
 **Erfinder: Zeeh, Bernd, Dr.**
Thorwaldsenstrasse 5
D-6700 Ludwigshafen(DE)

 **Erfinder: Pommer, Ernst-Heinrich, Dr.**
Berliner Platz 7
D-6703 Limburgerhof(DE)

 **Erfinder: Ammermann, Eberhard, Dr.**
Sachsenstrasse 3
D-6700 Ludwigshafen(DE)

 **Phenylpropylammoniumsalz enthaltende Fungizide und Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen.**

 **Fungizides Mittel, enthaltend ein Phenylpropylammo-**
niumsalz der Formel



n 0 und 1 und
 Y^Q das Anion einer nicht phytotoxischen Säure
 bedeutet,

mit der Maßgabe, daß die gestrichelte Bindung für $m = 0$
 und 1 hydriert sein kann und für $m = 2$ stets hydriert ist.

in der
 R^1, R^2, R^3 Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl,
 gegebenenfalls substituiertes Aryl und Aralkyl, Cycloalkyl,
 Alkoxy, Acyl oder Halogen,
 R^4 Alkyl, Alkenyl, Alkoxy,
 R^5 Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder gegebenenfalls substi-
 tuiertes Aralkyl,
 R^6 and R^7 Wasserstoff, Alkyl, CH_2OH , OH und
 X CH_2 , O , S , $C=O$, $(CH_2)_2$ oder CH_2CH-R^8 bedeutet,
 wobei
 R^8 Alkyl bedeutet und
 m 0, 1, 2,

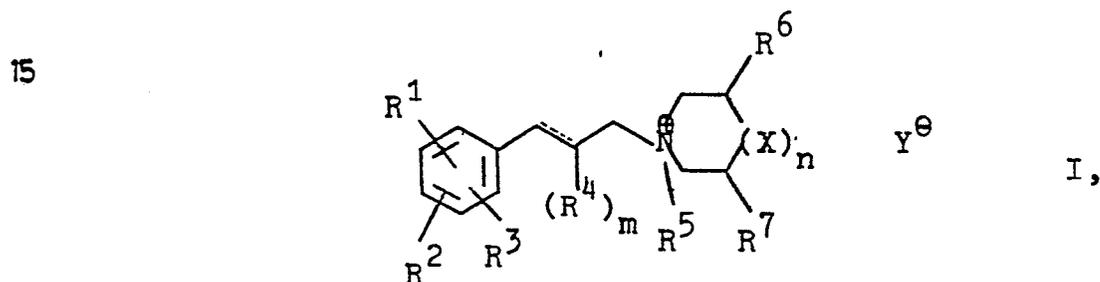
EP 0 074 005 A1

Phenylpropylammoniumsalz enthaltende Fungizide und Verfahren
zur Bekämpfung von Pilzen

Die vorliegende Erfindung betrifft Fungizide, die quartäre
5 Phenylpropylammoniumsalze enthalten und Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen mit diesen Verbindungen.

Es ist bekannt, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid
als Fungizid zu verwenden (Chemical Week, June 21, 1972,
10 Seite 46).

Es wurde nun gefunden, daß Phenylpropylammoniumsalze der
Formel



20 in der R^1 , R^2 , R^3 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, halogensubstituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl und Aralkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Acyl oder Halogen,

25 R^4 Alkyl, Alkenyl, Alkoxy,

R^5 Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, CH_2OH , OH und

30 X CH_2 , O, S, C=O, $(\text{CH}_2)_2$ oder $\text{CH}_2\text{CH}-R^8$ bedeutet, wobei R^8 Alkyl bedeutet und

m 0, 1, 2,

n 0 und 1 und

Y das Anion einer nicht phytotoxischen Säure bedeutet,

35 Sws/P

mit der Maßgabe, daß die gestrichelte Bindung für $m = 0$ und 1 hydriert sein kann und für $m = 2$ stets hydriert ist, eine gute fungizide Wirksamkeit zeigen.

5 R^1, R^2, R^3 bedeuten beispielsweise C_1 - C_8 -Alkyl, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, tert.-Amyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylpentyl, 1,1-Dimethylhexyl, 1,1-Diethylethyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, C_1 - C_4 -Haloalkyl, 2-Chlor-1,1-dimethylethyl, 2-Fluor-1,1-di-
10 methylethyl, 2-Brom-1,1-dimethylethyl, Trichlormethyl, Tri-
fluormethyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Phenyl, Halophenyl, C_1 - C_4 -Alkyl-
phenyl, 4-tert.-Butylphenyl, 4-Chlorphenyl, Benzyl, Halo-
benzyl, 4-Chlorbenzyl, 2,4,6-Trimethylbenzyl, Phenylethyl,
15 4-Chlorphenylethyl, 4-tert.-Butylphenylethyl, 2-Phenyl-
propyl, 2-(p-tert.-Butylphenyl)-propyl, 2-(4-Chlor-phenyl)-
-propyl, 2-(2,4-Dichlorphenyl)-propyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Meth-
oxy, Ethoxy, tert.-Butoxy, C_2 - C_4 -Alkanoyl, Acetyl, Propio-
nyl, Butyryl, Benzoyl, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasser-
20 stoff;

R^4 bedeutet beispielsweise C_1 - C_6 -Alkyl, Methyl, Ethyl, n-
-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, n-Pen-
tyl, n-Hexyl, C_3 - C_4 -Alkenyl, Propen-1-yl, Buten-1-yl, C_1 -
25 - C_3 -Alkoxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy;

R^5 bedeutet beispielsweise C_1 - C_4 -Alkyl, Methyl, Ethyl, n-
-Propyl, n-Butyl, Isobutyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, Allyl, 2-Butenyl,
2-Methylallyl, Propargyl, Crotyl, Benzyl, Halobenzyl, 4-
30 -Chlorbenzyl, 4-Fluorbenzyl, 4-Brombenzyl, 4-Cyanobenzyl,
4-Nitrobenzyl, 4- CF_3 -Benzyl, 4-Jodbenzyl, C_1 - C_4 -Alkylben-
zyl, 4-Methylbenzyl, 4-tert.-Butylbenzyl, 2,4-Dichlorben-
zyl, 2,6-Dichlorbenzyl, 2,3,6-Trichlorbenzyl, 2,3,4-Tri-
chlorbenzyl, 3,4-Dichlorbenzyl;

35

R^6 und R^7 bedeuten beispielsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, CH_2OH , OH ;

5 Y^\ominus bedeutet beispielsweise Cl^\ominus , Br^\ominus , J^\ominus , NO_3^\ominus , $1/2 (SO_4^{2-})$, $CH_3C_6H_5SO_3^\ominus$.

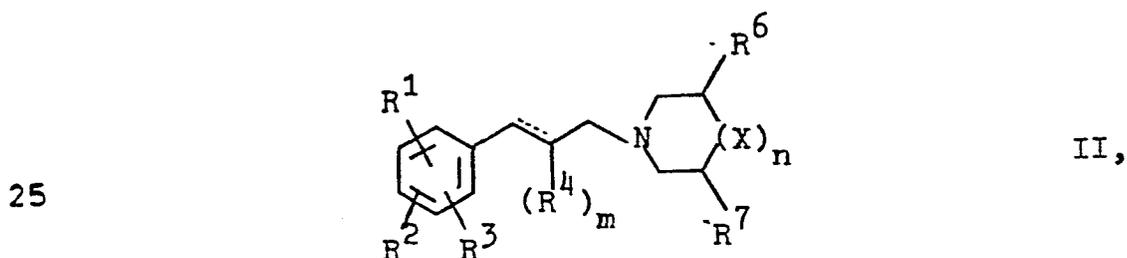
Die dem aromatischen Ring gegebenenfalls benachbarte Doppelbindung kann Z- oder E-konfiguriert sein. Die Substituenten R^6 und R^7 können zueinander cis- oder trans-konfiguriert
10 sein. Auch diese Isomere können in den fungiziden Mitteln enthalten sein.

Die obengenannten Phenylpropylammoniumsalze sind Wirkstoffe in Fungiziden. Sie zeigen eine gute fungizide Wirkung.

15

Die Phenylpropylammoniumsalze sind z.T. bekannt aus DE-OS 29 52 382.

20 Verbindungen, die noch nicht beschrieben sind, sind leicht zugänglich aus Phenylpropylaminen der Formel



in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^6 , R^7 , m und n und X die obengenannten Bedeutungen haben (teilweise bekannt aus DE-OS 27 52 096).

30 Diese tertiären Amine lassen sich mit Quaternierungsmitteln R^5Y zu den Endverbindungen umsetzen. Als Quaternierungsmittel kommen außer den Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl- (R^5)-Halogeniden z.B. in Betracht: Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Sulfonsäureester der Formel RSO_3R^5 , wobei R C_1 - bis C_7 -Alkyl

35

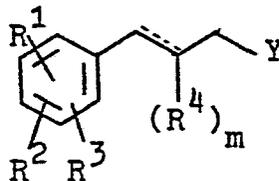
oder durch Halogen oder Alkyl substituiertes Phenyl oder Ar-
alkyl bedeuten kann.

Alternativ können die erfindungsgemäßen quartären Ammonium-
5 salze hergestellt werden durch Umsetzung von Aminen der
Formel



mit Phenylpropylhalogeniden der Formel

15



III,

20 in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , X , n und m die obenge-
nannten Bedeutungen haben und Y , Cl , Br oder J bedeutet,
die teilweise aus der DE-OS 27 52 096 bekannt sind.

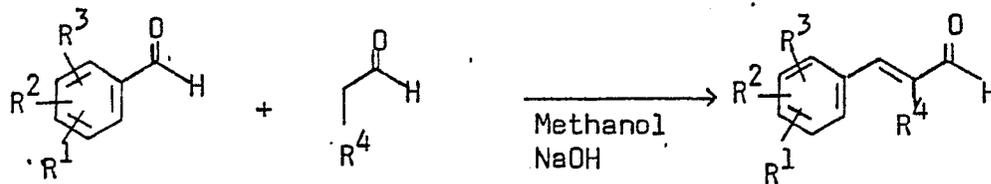
25 Das folgende Schema beschreibt, wie die Verbindungen der
Formeln II und III mit allgemein bekannten Reaktionen her-
gestellt werden können.

Die Herstellung der Aldehyde IV ist beschrieben von B.Zeeh
und E. Buschmann in Liebigs Ann.Chem. 1979, S. 1585.

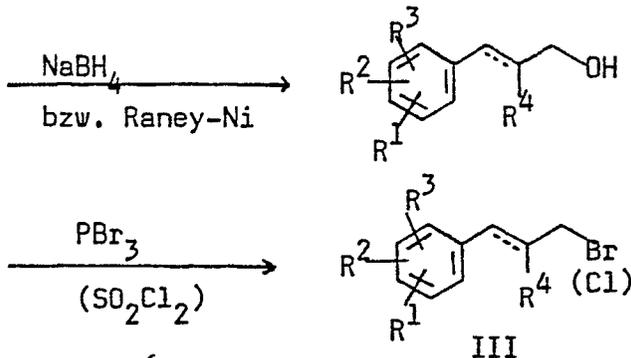
30

35

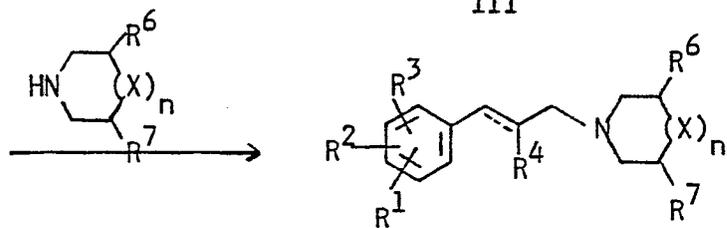
5



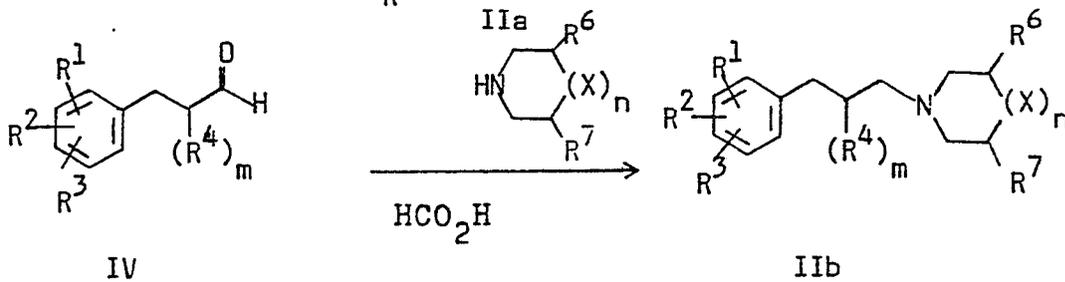
10



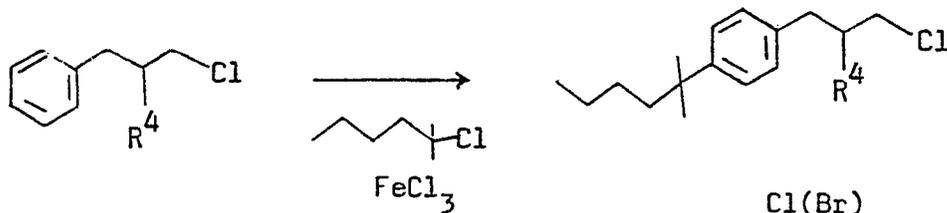
15



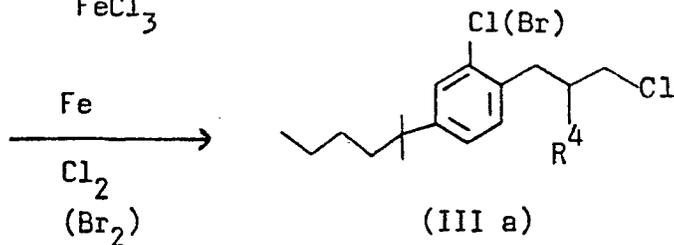
20



25

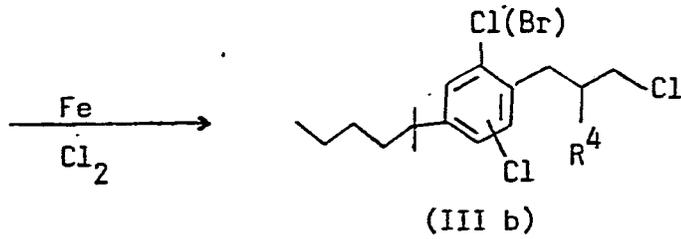


30

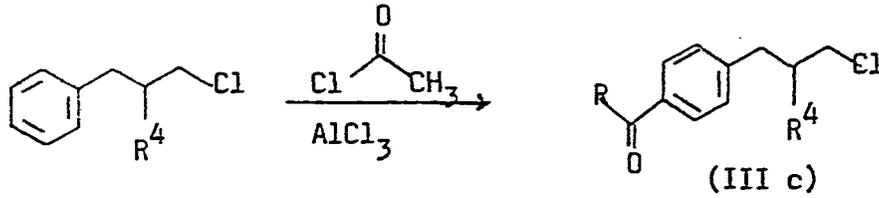


35

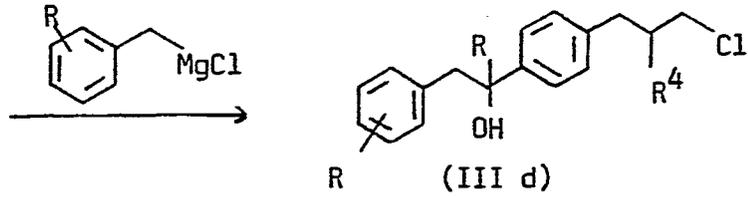
5



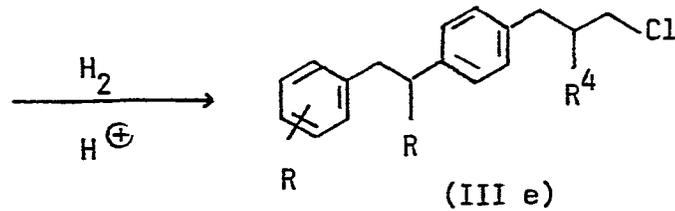
10



15



20

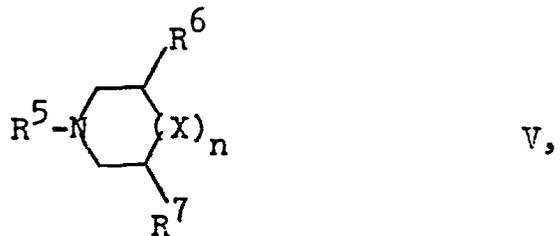


Die Phenylpropylammoniumsalze erhält man, indem man ein Phenylpropylamin der Formel II mit einem Alkylierungsmittel der Formel R^5Y , wobei R^5 und Y die obengenannten Bedeutungen haben, umsetzt.

25

Alternativ erhält man die Wirkstoffe, indem man ein Phenylpropylhalogenid der Formel III mit tertiären Aminen der Formel V

30



35

in der R⁵, R⁶, R⁷, X und n die obengenannten Bedeutungen haben, umgesetzt.

Die Umsetzung der Phenylpropylamine II mit R⁵Y und die Umsetzung der Phenylpropylhalogenide III mit den tertiären Amin⁵en V erfolgt beispielsweise bei einer Temperatur von 10 bis 150°C in Anwesenheit oder Abwesenheit eines Lösungsmittels, z.B. Ethanol, Methanol, CHCl₃, CH₂Cl₂, Aceton, Cyclohexanon, THF, Acetonitril, Dimethylformamid oder Essigester bei Normaldruck oder erhöhtem Druck.

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der Verbindungen.

15 Beispiel 1

a) 2-n-Pentyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-acrolein (I)

Zu einer Lösung von 525 g 2,4-Dichlorbenzaldehyd und 12 g NaOH in 1,5 l MeOH werden innerhalb von 6 h 342 g Heptanal zugetropft. Man läßt 1 h nachreagieren, säuert an mit Eisessig, engt nach weiteren 15 h ein und nimmt den Rückstand mit CH₂Cl₂/H₂O auf. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Destillation des Rückstandes ergeben 498 g I, Sdp. 152-160°C/0,2 mbar.

b) 2-n-Pentyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-allylalkohol (II)

Zu einer Lösung von 150 g (I) in 1,5 l MeOH werden portionsweise 54,5 g NaBH₄ zugegeben. Man erwärmt 1 h zum Rückfluß, engt ein, gibt 1 l 2n HCl zu, erwärmt 1 h zum Rückfluß und extrahiert mit CH₂Cl₂. Die org. Phase wird mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Destillation des Rückstandes ergibt 93 g II, Sdp. 156-160°C/0,2 mbar.

35

- c) 2-n-Pentyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-allylbromid (III)
Zur Lösung von 93 g (II) in 300 ml CHCl_3 werden bei
10°C 32,5 g PBr_3 zugetropft. Man rührt 15 h bei Raum-
temperatur und gießt die CHCl_3 -Lösung in Eiswasser.
5 Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige
Phase mit CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten org.
Phasen werden mehrfach mit wärr. Na_2CO_3 -Lösung und
mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, einge-
engt und destilliert. Man erhält 110 g III. Sdp. 140
10 bis 148°C/0,1 mbar.
- d) N-[2-n-Pentyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-prop-2-en-1-yl]-
-pyrrolidin IV
Eine Mischung von 50 g (III) und 31,7 g Pyrrolidin
15 wird 5 h auf einem 150°C warmen Ölbad erwärmt. Das
abgekühlte Rohprodukt wird in CHCl_3 gelöst, mit verd.
NaOH und anschließend mehrfach mit Wasser gewaschen.
Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet,
eingengt und destilliert. Man erhält 19 g (IV).
20 Sdp. 148-150°C/0,1 mbar.
- e) N-[2-n-Pentyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-prop-2-en-1-yl]-
-N-allyl-pyrrolidiniumbromid (V)
19 g IV und 14,5 g Allylbromid in 200 ml Eisessig
25 werden 5 h zum Rückfluß erwärmt. Man kühlt ab und
verreibt das flüssig ausgefallene Produkt mit Essig-
ester. Das dabei kristallisierte Produkt wird abge-
saugt, mit Essigester gewaschen und im Vakuum ge-
trocknet. Man erhält 14 g (V), Fp. 109°C (Verbin-
30 dung Nr. 3a).

Beispiel 2

- a) 1-[4-tert.-Butylphenyl]-2-[4-(3-chlor-2-methyl-propyl)-phenyl]-propan-2-ol (VI)

5 Zu einer Grignard-Suspension, hergestellt aus 182,5 g 4-tert.-Butylbenzylchlorid und 26 g Mg in 400 ml Et₂O wird zugetropft 168,4 g 3-(4-Acetylphenyl)-2-methyl-propylchlorid in 100 ml Et₂O. Nach Ende des Zutropfens wird noch 2 h zum Rückfluß erwärmt. Man hydrolysiert
10 mit eisgekühlter verdünnter wäßriger HCl bis pH = 2. Die organischen Produkte werden mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeengt. Destillation des Rückstandes ergibt 163,4 g VI. Sdp. 190°C/0,1 mbar.

15

- b) N-{3-[4-(1-4-t-Butylphenyl)-propan-2-ol-2-yl]-phenyl-2-methyl-propyl}-2,6-cis-dimethylmorpholin (VII)

Eine Mischung von 164 g VI und 159 g 2,6-cis-Dimethylmorpholin wird 6 h bei 150°C gerührt. Das Rohprodukt
20 wird in CHCl₃ gelöst, mit verdünnter wäßriger NaOH und anschließend mit Wasser gewaschen. Man trocknet über Na₂SO₄, engt ein und destilliert. Ausbeute 147 g (VII), Sdp. 214-218°C/0,3 mbar.

25

- c) N-{3-[4-(1-4-t-Butylphenyl)-propan-2-yl]-phenyl-2-methyl-propyl}-2,6-cis-dimethylmorpholin (VIII)

Eine Lösung von 50 g VII in 1 l Eisessig und 30 ml H₂SO₄ konz. werden in Gegenwart von 5 g 5 %iger Pd/C bei 5 bar und Raumtemperatur bis zur Druckkonstanz
30 hydriert. Man filtriert den Katalysator ab und stellt mit verdünnter wäßriger NaOH alkalisch. Das Rohprodukt wird mit CH₂Cl₂ extrahiert und mit H₂O gewaschen. Man trocknet über Na₂SO₄, engt ein und destilliert. Sdp. 200-202°C/0,3 mbar, 40 g Ausbeute.

35

d) N-{3-[4-(1-4-t-Butylphenyl)-propan-2-yl]-phenyl-2-
-methyl-propyl}-N-methyl-2,6-cis-dimethyl-morpholi-
niumbromid (IX)

5 Zu einer Lösung von 38 g CH₃Br in 200 ml CH₃CN werden
42 g VIII in 200 ml CH₃CN zugegeben. Nach 15 h bei
Raumtemperatur wird eingengt. Der Rückstand kristal-
lisiert beim Verreiben mit Ether. Das Produkt wird
abgesaugt, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrock-
net. 36 g Ausbeute, Fp. 210°C (Zersetzung). (Ver-
10 bindung Nr. 65).

Beispiel 3

a) N-[3-(2,4-Dichlorphenyl)-2-methyl-2-prop-2-en-1-yl-
15 -propyl]-pyrrolidin (X)

Zu 45,8 g Pyrrolidin werden unter Eiskühlung 149 g
Ameisensäure zugetropft. Nach Zugabe von 181 g
3-(2,4-Dichlorphenyl)-2-methyl-2-propen-1-yl-pro-
pionaldehyd wird 12 h auf 100°C erwärmt. Man dampft
20 im Vakuum ein, stellt mit 25 %iger NaOH alkalisch,
extrahiert mit Ether, trocknet über KOH, engt ein
und destilliert. Ausbeute: 95 g X, Sdp. 130-138°C/
0,1 mbar.

25 b) N-Allyl-N-[3-(2,4-Dichlorphenyl)-2-methyl-2-prop-2-
-en-1-yl-propyl]-pyrrolidiniumbromid

Eine Lösung von 40 g (X) und 31,5 g Allylbromid in
300 ml Essigester wird 5 h zum Rückfluß erwärmt. Das
ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Essigester
30 gewaschen und im Vakuum getrocknet. 15 g Ausbeute,
Fp. 174°C (Verbindung Nr. 56).

Beispiel 4

a) 3-[4-(1,1-Dimethyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propylchlorid (XII)

5 Zu einem Gemisch aus 428 g 3-Phenyl-2-methyl-propylchlorid und 40,6 g FeCl_3 werden bei 35°C 342 g 1,1-Dimethyl-pentylchlorid zugetropft. Man rührt 7 h bei 50°C und 14 h bei Raumtemperatur. Das Rohprodukt wird in 2 l CHCl_3 gelöst, mit verdünnter HCl und Wasser
10 gewaschen, über Na_2CO_3 getrocknet, eingeengt und destilliert. Man erhält 500 g XII, Sdp. $126-132^\circ\text{C}$, 0,2 mbar.

b) 3-[2-Brom-4-(1,1-dimethyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propylchlorid (XIII)

15 Zu einer Mischung aus 300 g XII und 3 g Fe-Pulver werden 180 g Br_2 bei Raumtemperatur zugetropft. Man rührt 14 h bei Raumtemperatur, löst das Rohprodukt in CH_2Cl_2 , wäscht mit Wasser, trocknet über Na_2SO_4
20 und destilliert. Man erhält 220 g XIII, Sdp. $160^\circ\text{C}/0,1$ mbar.

c) N- $\{3-[2\text{-Brom-4-(1,1-dimethyl-pentyl)-phenyl]-2\text{-methyl-propyl}\}$ -piperidin (XIV)

25 Eine Mischung von 50 g XIII und 38,3 g Piperidin werden 7 h auf 150°C erwärmt. Nach Abkühlen wird mit CHCl_3 aufgenommen, mit verd. NaOH und anschließend mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Destillation des Rückstandes ergibt 27 g
30 XIV. Sdp. $170-171^\circ\text{C}/0,1$ mbar.

d) N- $\{3-[2\text{-Brom-4-(1,1-dimethyl-pentyl)-phenyl]-2\text{-methyl-propyl}\}$ -N-methyl-piperidiniumbromid (XV)

35 Zu einer Lösung von 16,4 g CH_3Br in 200 ml CH_3CN gibt man 17 g (XIV) in 100 ml CH_3CN . Nach 14 h Raum-

temperatur wird eingeengt. Der kristalline Rückstand wird mit Ether verrieben, abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 15 g, Fp. 178°C (Verbindung Nr. 78).

5 Beispiel 5

- a) 3-[2,6-Dichlor-4-(1,1-dimethylpentyl)-phenyl]-2-methyl-propylchlorid (XVI)

Zu einer Suspension von 4 g Fe-Pulver in 500 g XII werden bei 10 bis 30°C 178 g Cl₂ eingegast. Die Bildung des zunächst mono-, später dichlorierten Produktes wird gaschromatographisch verfolgt. Eventuell wird noch zusätzlich Cl₂ eingegast. Man nimmt das Rohprodukt in CH₂Cl₂ auf, wäscht mit Wasser, trocknet über Na₂SO₄ und destilliert. Man erhält 390 g (XVI). Sdp. 152°C/0,1 mbar.

Bei der oben beschriebenen Chlorierung entstehen als Nebenprodukte die isomeren 2,5- und 2,3-Dichlorphenylverbindungen.

- b) N-{3-[2,6-Dichlor-4-(1,1-dimethylpentyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-piperidin (XVII)

Darstellung aus 150 g XVI und 115 g Piperidin. Herstellmethode wie Beispiel 4c. 125 g Ausbeute, Sdp. 177-185°C/0,3 mbar.

Im oben beschriebenen Piperidinderivat sind die entsprechenden 2,3- und 2,5-Dichlorphenylverbindungen als Nebenprodukte enthalten (siehe Beispiel 5a).

- c) N-{3-[2,6-Dichlor-4-(1,1-dimethylpentyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-N-(4-CF₃-benzyl)-piperidiniumbromid (XVIII)

Eine Lösung von 17 g XVII und 17,9 g p-CF₃-benzyl-

bromid in 300 ml Essigester wird 6 h zum Rückfluß erwärmt. Man kühlt ab, saugt das ausgefallene Produkt ab, wäscht mit Essigester und trocknet im Vakuum. Ausbeute 2 g, Fp. 206°C. Einengen der Mutterlauge, Verreiben des Rückstandes mit Essigester, absaugen, waschen und trocknen ergibt weitere 16 g XVIII, Fp. 204°C (Verbindung Nr. 86).

Im oben beschriebenen Salz sind die entsprechenden 2,3- und 2,5-Dichlorverbindungen als Nebenprodukte enthalten (siehe Beispiel 5b).

Beispiel 6

- 15 a) 2-n-Butyl-3-(2,3,4-trichlorphenyl)-acrolein (XIX)
Herstellung nach Vorschrift von Beispiel 1a aus
266 g 2,3,4-Trichlorbenzaldehyd und 127 g Hexanal.
Ausbeute 210 g, Sdp. 181-182°C/0,2 mbar.
- 20 b) 2-n-Butyl-3-(2,3,4-trichlorphenyl)-propan-1-ol (XX)
Eine Suspension von 60 g Raney-Nickel in 435 g XIX
und 1 l Methanol wird mit Stickstoff gespült. An-
schließend wird im Autoklaven bei 60 bis 70°C und
100 bar bis zur Druckkonstanz hydriert. Man saugt
25 den Katalysator ab, engt ein und destilliert. Aus-
beute 278 g XX, Sdp. 167°C/0,1 mbar.
- c) 2-n-Butyl-3-(2,3,4-trichlorphenyl)-propylchlorid (XXI)
Zu 148 g Thionylchlorid werden 332 g XX zugetropft.
30 Man rührt 14 h bei Raumtemperatur und 2 h bei 140°C.
Destillation ergibt 278 g XXI, Sdp. 145-142°C/0,1
mbar.

d) N-[2-n-Butyl-3-(2,3,4-trichlorphenyl)-propyl]-pyrrolidin (XXII)

Darstellung aus 140 g XXI und 95 g Pyrrolidin. Herstellungsmethode wie Beispiel 4c. 135 g Ausbeute, Sdp. 166-167°C/0,1 mbar.

5

e) N-Allyl-N-[2-n-Butyl-3-(2,3,4-trichlorphenyl)-propyl]-pyrrolidiniumbromid (XXIII)

Eine Lösung von 34,8 g XXII und 36,3 g Allylbromid in 250 ml Essigester wird 5 h zum Rückfluß erwärmt. Das Produkt fällt als Öl aus und wird mehrfach mit Essigester gewaschen und anschließend im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Ausbeute 32 g, gelb-braunes Harz (Verbindung Nr. 60).

10

15

In entsprechender Weise werden die folgenden Verbindungen hergestellt.

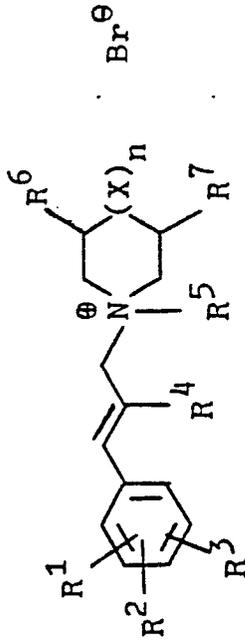
20

25

30

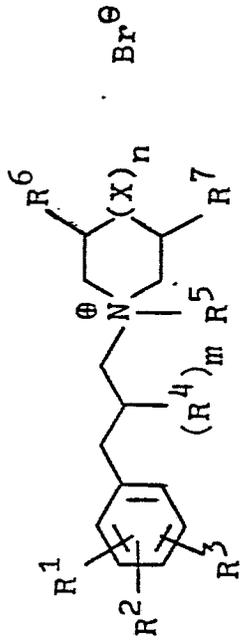
35

35
30
25
20
15
10
5



Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	(X) _n	Y	Fp. °C
1a	2-Cl	4-Cl	H	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	110
2a	2-Cl	4-Cl	H	n-Pentyl	Allyl	H	H	CH ₂	Br	148
3a	2-Cl	4-Cl	H	n-Pentyl	Allyl	H	H	-	Br	109
4a	2-Cl	4-Cl	H	iso-Propyl	Allyl	H	H	-	Br	75
5a	2-Cl	3-Cl	4-Cl	n-Butyl	Allyl	H	H	-	Br	
6a	2-Cl	3-Cl	4-Cl	n-Butyl	CH ₃	H	H	-	Br	
7a	2-Cl	3-Cl	4-Cl	n-Butyl	4-Cl-benzyl	H	H	-	Br	
8a	2-Cl	3-Cl	4-Cl	n-propyl	Allyl	H	H	-	Br	
9a	2-Cl	3-Cl	4-Cl	n-propyl	CH ₃	H	H	-	Br	
10a	2-Cl	3-Cl	4-Cl	n-propyl	4-Cl-benzyl	H	H	-	Br	
11a	4-isopropyl	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	-	Br	

35
30
25
20
15
10
5



Nr.	R ¹	R ²	R ³	(R ⁴) _m	R ⁵	R ⁶	R ⁷	(X) _n	Y	Fp. °C
1	4-t-Bu (tertiär Butyl)	H	H	CH ₃	Allyl	H	H	CH-tBuCH ₂	Br	153
2	4-CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	Allyl	H	H	CH-tBuCH ₂	Br	152
3	4-t-Bu	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH-tBuCH ₂	Br	216
4	4-CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH-tBuCH ₂	Br	190
5	4-t-Bu	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	Br	184
6	4-t-Bu	H	H	CH ₃	Proparfy1	CH ₃	CH ₃	O	Br	82
7	4-t-Bu	H	H	CH ₃	Allyl	CH ₃	CH ₃	O	Br	61
8	4-t-Bu	H	H	CH ₃	Ethyl	CH ₃	CH ₃	O	Br	85
9	4-t-Bu	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	C ₂ H ₅ SO ₄ [⊖]	220
10	4-t-Bu	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Br	197
11	4-t-Bu	H	H	CH ₃	Allyl	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Br	80
12	4-t-Bu	H	H	CH ₃	Benzyl	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Br	224
13	4-t-Bu	H	H	CH ₃	4-Cl-Benzyl	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Br	187
14	4-t-Bu	H	H	CH ₃	4-F-Benzyl	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Br	209

Nr.	R ¹	R ²	R ³	(R ⁴) _m	R ⁵	R ⁶	R ⁷	(X) _n	Y	Fp. °C
15	4-t-Bu	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	CH ₃ SO ₄ ^θ	130
16	4-t-Bu	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	0	C ₂ H ₅ SO ₄ ^θ	72
17	4-t-Bu	H	H	CH ₃	Benzyl	CH ₃	CH ₃	0	Br	196
18	4-t-Bu	H	H	CH ₃	4-Br-Benzyl	CH ₃	CH ₃	0	Br	198
19	4-t-Bu	H	H	CH ₃	4-F-Benzyl	CH ₃	CH ₃	0	Br	194
20	4-t-Bu	H	H	CH ₃	4-Cl-Benzyl	CH ₃	CH ₃	0	Br	187
21	4-t-Bu	H	H	CH ₃	Allyl	CH ₃	CH ₃	0	Br	94
22	2-Cl	4-Cl	H	CH(CH ₃) ₂	Allyl	H	H	-	Br	123
23	2-Cl	4-Cl	H	n-Propyl	Allyl	H	H	-	Br	Öl
24	2-Cl	4-Cl	6-Cl	H	Allyl	H	H	-	Br	115
25	4-Br	H	H	H	Allyl	H	H	-	Br	126
26	4-Cl	H	H	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	Harz
27	2-F	H	H	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	Harz
28	2-Cl	4-Cl	H	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	Harz
29	4-Acetyl	H	H	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	Harz
30	2-Cl	4-Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	H	-	Br	Harz
31	2-Cl	4-Cl	H	CH ₃	Crotyl	H	H	-	Br	Harz
32	4-t-Bu	H	H	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	125
33	4-Cl	H	H	H	Allyl	H	H	-	Br	89
34	4-Cl	H	H	CH ₃	Allyl	H	H	(CH ₂) ₂	Br	77
35	4-Cl	H	H	CH ₃	Allyl	H	H	CH ₂	Br	Harz
36	2-Cl	4-Cl	6-Cl	H	Benzyl	H	H	-	Br	156

Nr.	R ¹	R ²	R ³	(R ⁴) _m	R ⁵	R ⁶	R ⁷	(X) _n	Y	Fp. °C
37	4-t-Bu	H	H	CH ₃	4-Br-Benzyl	CH ₃	CH ₃	0	Br	182
38	2-Cl	4-Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	H	(CH ₂) ₂	Br	178
39	2-Cl	4-Cl	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	(CH ₂) ₂	Br	178
40	2-Cl	4-Cl	H	CH ₃	Allyl	H	H	(CH ₂) ₂	Br	180
41	4-t-Bu	H	H	CH ₃	3-Cl-Benzyl	CH ₃	CH ₃	0	Br	192
42	4-Cl	H	H	n-Butyl	Allyl	H	H	-	Br	Harz
43	4-Br	H	H	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	Harz
44	2-Cl	4-Cl	H	OCH ₃	Allyl	H	H	-	Br	Harz
45	H	H	H	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	Harz
46	4-t-Bu	H	H	CH ₃	4-Cl-Benzyl	H	H	(CH ₂) ₇	Br	169
47	4-t-Bu	H	H	CH ₃	4-Cl-Benzyl	H	H	CH ₂	Br	117
48	3-Cl	4-Cl	H	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	Harz
49	4-CH ₃	H	H	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	Harz
50	2-Cl	H	H	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	105
51	3-CH ₃	H	H	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	72
52	2-CH ₃	H	H	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	Harz
53	2-Cl	4-Cl	H	(CH ₃) ₂	Allyl	H	H	-	Br	138
54	3-CH ₃	4-Cl	H	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	Harz

Nr.	R ¹	R ²	R ³	(R ⁴) _m	R ⁵	R ⁶	R ⁷	(X) _n	Y	Fp. °C
55	4-Cl	H	H	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	147
56	2-Cl	4-Cl	H	CH ₃ Crotyl	Allyl	H	H	-	Br	174
57	2-Cl	4-Cl	H	CH ₃ Crotyl	Crotyl	H	H	-	Br	128
58	2-Cl	4-Cl	H	n-Propyl	Allyl	H	H	CH ₂	Br	Harz
59	1,1-Dimethyl- pentyl	2-Cl	6-Cl	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	127
60	2-Cl	3-Cl	4-Cl	n-Butyl	Allyl	H	H	-	Br	Harz
61	1,1-Dimethyl- pentyl	2-Br	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	Br	Harz
62	1,1-Dimethyl- pentyl	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	Br	149
63	1,1-Dimethyl- pentyl	2-Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	Br	Harz
64	1,1-Dimethyl- butyl	2-Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	Br	Harz
65	4-[1-4-t-Bu- -phenyl)-prop- -2-yl]	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	Br	210

Nr.	R ¹	R ²	R ³	(R ⁴) _m	R ⁵	R ⁶	R ⁷	(X) _n	Y	Fp. °C
66	4-(1,1-diethyl)-ethyl	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	Br	198
67	4-Cyclohexyl	2-Cl	6-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	-	Br	159
68	4-t-Bu	2-Cl	6-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₂	Br	Harz
69	4-t-Amyl	2-Cl	6-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	-	Br	189
70	1,1-Dimethyl-pentyl	2-Cl	6-Cl	CH ₃	4-Cl-benzyl	H	H	-	Br	190
71	1,1-Dimethyl-butyl	2-Cl	H	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	Harz
72	1,1-Dimethyl-pentyl	2-Cl	6-Cl	CH ₃	4-Cl-benzyl	H	H	CH ₂	Br	
73	1,1-Dimethyl-butyl	2-Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	H	-	Br	138
74	4-CH ₃	2-Cl	6-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₂	Br	170
75	1,1-Dimethyl-pentyl	2-Cl	6-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₂	Br	180
76	1,1-Dimethyl-pentyl	2-Cl	6-Cl	CH ₃	Propargyl	H	H	CH ₂	Br	70
77	1,1-Dimethyl-pentyl	2-Cl	6-Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Br	120
78	1,1-Dimethyl-pentyl	2-Br	H	H	CH ₃	H	H	CH ₂	Br	178
79	1,1-Dimethyl-pentyl	2-Cl	6-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	-	Br	123

Nr.	R ¹	R ²	R ³	(R ⁴) _m	R ⁵	R ⁶	R ⁷	(X) _n	Y	Fp. °C
80	1,1-Dimethyl- penty1	2-Cl 6-Cl	6-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	(CH ₂) ₂	Br	138
81	1,1-Dimethyl- penty1	2-Cl 6-Cl	6-Cl	CH ₃	Crotyl	H	H	CH ₂	Br	136
82	1,1-Dimethyl- penty1	2-Cl 6-Cl	6-Cl	CH ₃	Proparfy1	H	H	-	Br	71
83	1,1-Dimethyl- penty1	2-Cl 6-Cl	6-Cl	CH ₃	Crotyl	H	H	-	Br	107
84	1,1-Dimethyl- penty1	2-Cl 6-Cl	6-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	-	J	Harz
85	1,1-Dimethyl- penty1	2-Cl 6-Cl	6-Cl	CH ₃	Allyl	H	H	CH ₂	Br	131
86	1,1-Dimethyl- penty1	2-Cl 6-Cl	6-Cl	CH ₃	4-CF ₃ -Benzyl	H	H	CH ₂	Br	204
87	4-CH ₃	2-Cl 6-Cl	6-Cl	CH ₃	Allyl	H	H	CH ₂	Br	145
88	3-CH ₃	H	H	CH ₃	Proparfy1	H	H	-	Br	110
89	4-t-Bu	2-CH ₃	H	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	Harz
90	C ₆ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	Br	Harz
91	4-(2-Chlor- -1,1-dimethyl- ethyl)	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	cis-Dimethyl- morpholin	0	Br	Harz
92	4-CF ₃	H	H	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	Harz
93	2-CF ₃	H	H	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	118
94	3-CF ₃	H	H	CH ₃	Allyl	H	H	-	Br	124
95	2-Cl	4-Cl 6-Cl	6-Cl	H	Allyl	H	H	-	Br	Harz

35	30	25	20	15	10	5				
Nr.	R ¹	R ²	R ³	(R ⁴) _m	R ⁵	R ⁶	R ⁷	(X) _n	Y	Fp. °C
96	4-t-Bu	2-CH ₃	H	CH ₃	Benzyl	H	H	-	Br	125
97	4-(1,1-Diethyl)-ethyl	H	H	CH ₃	4-Cl-Benzyl	H	OH	CH ₂	Cl	92

Die Wirkstoffe zeigen eine starke Wirksamkeit gegen Mikroorganismen. Sie dienen insbesondere zur Verhütung und Heilung von Pflanzenkrankheiten, die durch Pilze verursacht werden, wie z.B. *Botrytis cinerea* an Reben und Erdbeeren, *Monilia fructigena* an Äpfeln und Birnen, *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, *Plasmopara viticola* an Reben, *Alternaria solani* an Tomaten, *Erysiphe graminis* (echter Mehltau) an Getreide und *Erysiphe cichora cearum* (echter Mehltau) an Kürbisgewächsen. Ferner zeigen sie eine gute Wirksamkeit gegen holzverfärbende und holzzerstörende Pilze wie *Chaetomium globosum*, *Pullularia pullulans*, *Sclerophoma pityophyla*, *Aspergillus niger*, *Coniophora puteana* und *Polystictus versicolor*. Außerdem besitzen die Wirkstoffe eine vorteilhafte bakterizide Wirksamkeit. Sie eignen sich zur Bekämpfung von Mikroorganismen (Mikroben) in Rückkühlwerken, in der Papierindustrie oder in Luftbefeuchtungsanlagen. Ferner können sie als Desinfektionsmittel oder Konservierungsmittel für den technischen Bereich sowie als Bakterizide im Pflanzenschutz eingesetzt werden.

Folgende Mikroorganismen lassen sich beispielsweise mit den Wirkstoffen bekämpfen:

Staphylococcus aureus, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Citrobacter freundii*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens*, *Xanthomonas vesicatoria*, *Xanthomonas malvacearum*, *Erwinia carotovora*, *Erwinia amylovora*, *Desulfovibrio desulfuricans*, *Streptotricillium rubritreticuli*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus versicolor*, *Penicillium funiculosum*, *Paecilomyces variotii*, *Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum*, *Candida albicans*, *Geotrichum candidans*, *Monilia sitophila*.

Die Verbindungen sind in Wasser leicht löslich. Sie werden daher bevorzugt in Form ihrer wäßrigen Lösung angewendet. Konzentrierte Zubereitungen können auch mit organischen Lösungsmitteln, z.B. Ethanol, hergestellt werden.

5

Die üblichen Anwendungskonzentrationen betragen 0,01 bis 1 % Wirkstoff, bezogen auf das Gewicht des zu schützenden Materials; beim Einsatz zur Wasserbehandlung bei der Erdölförderung, in Schwimmbädern, Rückkühlwerken, Luftbefeuchtungsanlagen, Elumenfrischhaltemittel oder in der Papierindustrie sind Wirkstoffmengen von 5 bis 100 ppm ausreichend, um eine Mikroorganismenentwicklung zu unterdrücken. Gebrauchsfertige Desinfektionsmittellösungen enthalten 0,5 bis 10 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff.

15

Einige der Wirkstoffe können auch zur Bekämpfung humanpathogener Pilze eingesetzt werden, wie zum Beispiel gegen *Trichophyton mentacrophytes* oder *Candida albicans*.

20

Die fungiziden bzw. bakteriziden Mittel enthalten 0,1 bis 95 % (Gew.%) Wirkstoff, vorzugsweise 0,5 bis 90 %. Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,1 und 5 kg Wirkstoff je ha.

25

Die Wirkstoffe können auch zusammen mit anderen Wirkstoffen, z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und anderen Fungiziden, oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. In vielen Fällen erhält man bei der Mischung mit Fungiziden auch eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums; bei einer Anzahl dieser Fungizidmischungen treten auch synergistische Effekte auf, d.h. die fungizide Wirksamkeit des Kombinationsproduktes ist größer als die der addierten Wirksamkeiten der Einzelkomponenten. Eine besonders günstige Vergrößerung des Wirkungsspektrums wird mit folgenden Fungiziden erzielt:

35

- Manganeethylenbisdithiocarbamat
 Mangan-Zinkethylenbisdithiocarbamat
 Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat)
 N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid
 5 N-Trichlormethyl-phthalimid
 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol
 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol
 2-Rhodanmethylthiobenzthiazol
 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol
 10 2,3-Dichlor-6-methyl-1,4-oxathin-5-carbonsäureanilid
 2-Methyl-5,6-dihydro-4-H-pyran-3-carbonsäure-anilid
 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid
 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid
 15 N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäure-
 amid
 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-
 -oxazolidin
 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxa-
 20 zolidin-2,4-dion.
- Die Verbindungen können aber auch mit folgenden Fungiziden
kombiniert werden:
- 25 Dithiocarbamate und deren Derivate, wie
 Ferridimethyldithiocarbamat
 Zinkdimethyldithiocarbamat
 Zinkethylenbisdithiocarbamat
 Tetramethylthiuramdisulfide
 30 Zink-(N,N-propylen-bis-dithiocarbamat)
 Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat)
 und
 N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid
 35 Nitroderivate, wie

- Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat
2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat
2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat
- 5 heterocyclische Strukturen, wie
2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat
2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin
0,0-Diethyl-phthalimidophosphonothioat
5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-
10 -1,2,4-triazol)
2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon
2-Thio-1,3-dithio-(4,5,6)-chinoxalin
1-(Butylcarbamoyle)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester
4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolone
15 Pyridin-2-thio-1-oxid
8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathin-4,4-
-dioxid
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathin
20 2-(Furyl-(2))-benzimidazol
Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid
2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin
Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol
25 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol
sowie verschiedene Fungizide, wie
Dodecylguanidinacetat
3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-glutar-
imid
30 Hexachlorbenzol
N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefel-
säurediamid
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
2-Methyl-benzoesäure-anilid
35 2-Jod-benzoesäure-anilid

1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan
 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze
 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze
 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-
 5 -2-butanon
 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-
 -2-butanol
 -(2-Chlorphenyl)- -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol.

10 Die Wirkstoffe werden beispielsweise in Form von direkt
 versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hoch-
 prozentige wäßrige, ölige oder sonstige Suspensionen oder
 Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubem-
 15 mitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Ver-
 nebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen ausgebracht.
 Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwen-
 dungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die
 feinste Verteilung der neuen Wirkstoffe gewährleisten.

20 Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emul-
 sionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfrak-
 tionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin
 oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle usw., sowie Öle pflanz-
 lichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische
 25 und aromatische Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel Benzol,
 Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte
 Naphthaline oder deren Derivate z.B. Methanol, Ethanol,
 Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff,
 Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron usw.,
 30 stark polare Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid,
 Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser usw. in Be-
 tracht.

35 Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten,
 Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern), Öldisper-

sionen durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder
5 Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

10

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Di-
15 butylnaphthalinsulfonsäure, Laurylethersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderi-
20 vaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylen-octylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol-, Octylphenol-, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Alkalaryl-
25 polyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyäthylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Lignin, Sulfitablau-
gen und Methylcellulose in Betracht.

30

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

35

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogen-
granulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste
Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind
z.B. Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele,
5 Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kreide,
Talkum, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatommeenerde, Calcium-
und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe,
Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat,
10 Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie
Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl,
Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

- 15 I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung 9 mit
10 Gewichtsteilen N-Methyl-alpha-pyrrolidon und er-
hält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster
Tropfen geeignet ist.
- 20 II. 20 Gewichtsteile der Verbindung 10 werden in einer
Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol,
10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8
bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-mono-
25 decylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des
Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an
1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines
Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine
wäßrige Dispersion.
- 30 III. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 12 werden in
einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen
Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Ge-
wichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol
35 Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ein-

gießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

- 5 IV. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 21 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und
10 feines Verteilen der Lösung in Wasser, erhält man eine wäßrige Dispersion.
- V. 80 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 23 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-
15 naphthalin-alpha-sulfonsäure, 10 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung
20 in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.
- VI. 5 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 25 werden mit 95 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel,
25 das 5 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- VII. 30 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 28 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem
30 Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.
35

VIII. 40 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 30 werden mit 30 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion.

IX. 20 Teile der Verbindung Nr. 31 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkoholpolyglykoether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die folgenden Versuche belegen die biologische Wirkung der neuen Verbindungen. Vergleichsmittel ist der bekannte Wirkstoff N-Trichlormethylthiotetrahydrophthalimid (A).

Versuch 1

Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea an Paprika

Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" werden, nachdem sich 4 bis 5 Blätter gut entwickelt haben, mit wäßrigen Suspensionen, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthalten, tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidienaufschwemmung des Pilzes Botrytis cinerea besprüht und bei 22 bis 24°C in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen hat sich die Krankheit auf den unbehandelten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß die entstandenen Blattnekrosen den überwiegenden Teil der Blätter bedecken.

Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß beispielsweise die Wirkstoffe 59, 63, 69, 70, 72, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83 und 84 bei Anwendung als 0,05 %ige Wirkstoffbrühe eine bessere fungizide Wirkung (beispielsweise 97 %) zeigen als der bekannte Wirkstoff A (beispielsweise 70 %).

Versuch 2

Wirksamkeit gegen *Phytophthora infestans* an Tomaten

10

Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate" werden mit wässriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung des Pilzes *Phytophthora infestans* infiziert. Die Pflanzen werden dann in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 16 und 18°C aufgestellt. Nach 5 Tagen hat sich die Krankheit auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß die fungizide Wirksamkeit der Substanzen beurteilt werden kann.

15
20

Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß beispielsweise die Wirkstoffe 59, 72, 75, 80, 81, 83 und 84 bei der Anwendung als 0,025 %ige Wirkstoffbrühe eine bessere fungizide Wirkung (beispielsweise 97 %) zeigen als der bekannte Wirkstoff A (beispielsweise 60 %).

25

Versuch 3

30

Wirksamkeit gegen Weizenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Jubilar" werden mit wässriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz

35

enthält, besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Oidien (Sporen) des Weizenmehltaus (*Erysiphe graminis* var. *tritici*) bestäubt. Die Versuchspflanzen werden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchte aufgestellt. Nach 7 Tagen wird das Ausmaß der Mehлтаuentwicklung ermittelt.

Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß beispielsweise die Wirkstoffe 9, 10, 12, 21, 23, 25, 28, 30, 31, 32, 34, 37, 38, 39, 41, 43, 46, 47, 53, 71, 73 bei der Anwendung als 0,025 %ige Wirkstoffbrühe eine sehr gute fungizide Wirkung (beispielsweise 100 %) zeigen.

15

20

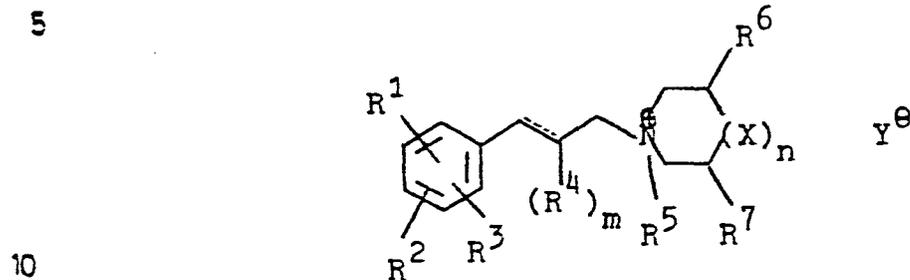
25

30

35

Patentansprüche

1. Fungizides Mittel, enthaltend ein Phenylpropylammo-
niumsalz der Formel



in der

R^1 , R^2 , R^3 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff,
Alkyl, halogensubstituiertes Alkyl, gegebenenfalls
substituiertes Aryl und Aralkyl, Cycloalkyl, Alkoxy,
Acyl oder Halogen,

R^4 Alkyl, Alkenyl, Alkoxy,

R^5 Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder gegebenenfalls sub-
stituiertes Aralkyl,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl,
 CH_2OH , OH und

X CH_2 , O , S , $C=O$, $(CH_2)_2$ oder CH_2CH-R^8 bedeutet,
wobei

R^8 Alkyl bedeutet und

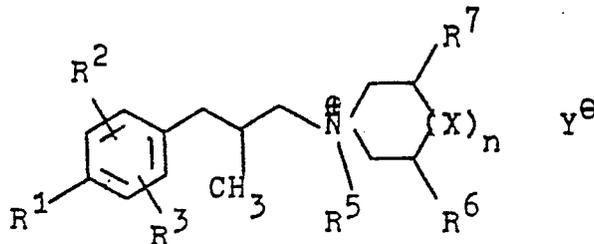
m 0, 1, 2,

n 0 und 1 und

Y^\ominus das Anion einer nicht phytotoxischen Säure bedeu-
tet,

mit der Maßgabe, daß die gestrichelte Bindung für
 $m = 0$ und 1 hydriert sein kann und für $m = 2$ stets
hydriert ist.

2. Fungizides Mittel, enthaltend ein Phenylpropylammo-
niumsalz der Formel



in der

R¹ Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl,
R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Brom
oder Chlor,

15 R⁵ Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder gegebenenfalls sub-
stituiertes Aralkyl,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff oder
Methyl,

X O, CH₂, (CH₂)₂,

20 n 0 und 1 und

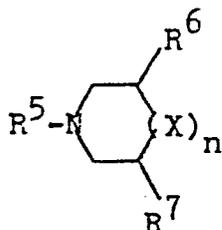
Y[⊖] das Anion einer nicht-phytotoxischen Säure bedeu-
tet.

- 25 3. Fungizides Mittel, enthaltend einen inerten Träger-
stoff und ein Salz gemäß Anspruch 1.

4. Fungizides Mittel, enthaltend einen inerten Träger-
stoff und ein Salz gemäß Anspruch 2.

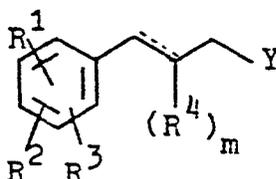
- 30 5. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man Phenylpropylammoniumsalze wie im
Anspruch 1 definiert auf Pilze oder die vor Pilzbefall
zu schützenden Gegenstände einwirken läßt.

6. Verfahren zur Herstellung von Phenylpropylammoniumsalzen wie im Anspruch 1 definiert, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Amin der Formel



in der R^5 , R^6 , R^7 , X und n die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt mit einer Verbindung der Formel

15



in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und m die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und Y, Cl, Br oder J bedeutet.

25

30

35



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
X	--- EP-A-O 031 114 (B.A.S.F. AG) *Patentansprüche*	1-6	A 01 N 43/36 A 01 N 43/40 A 01 N 43/84 C 07 D 295/02 C 07 D 211/14
X	--- EP-A-O 007 479 (B.A.S.F. AG) *Patentansprüche*	1-6	C 07 D 265/30 C 07 D 295/06 // C 07 C 47/21 C 07 C 25/24
X	--- LU-A- 79 385 (B.A.S.F. AG) *Patentansprüche*	1-6	C 07 C 33/48 C 07 C 33/46 C 07 C 21/24
A	--- EP-A-O 002 604 (ELI LILLY & CO) *Patentansprüche*	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 07 D 295/00 C 07 D 211/00 C 07 D 265/00 A 01 N 43/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 07-12-1982	Prüfer PAUWELS G.R.A.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			